

## **INTRODUCTION**

La chromatographie ionique est apparue dans les années 70 grâce à Small Stevens et Bauman (DOW CHEMICAL) et le thème « chromatographie ionique » désignait alors la séparation d'ions inorganiques par une détection conductométrique. A présent, ce thème regroupe toutes les méthodes de dosage d'ions par chromatographie en phase liquide, quelque soit le mode de séparation et de détection.

### **1- DEFINITION**

La chromatographie ionique est une analyse qui permet l'analyse qualitative et quantitative des espèces ioniques présentes dans un échantillon liquide dépourvu de matières en suspension.

### **2- LES COLONNES DE SEPARATION :**

#### **2-1- GRANDEURS CARACTÉRISANT LES COLONNES**

---

##### **2-1-1- EXEMPLES DE COLONNES DIONEX :**

(Voir tableau 1)

##### **2-1-2- RÉOLUTION :**

Le but de chaque séparation est d'obtenir la meilleure résolution possible c'est -à- dire la capacité de séparer deux composées 1 et 2 quelconque

$$R = \frac{V_2 - V_1}{\frac{1}{2}(W_1 + W_2)} \quad (\text{voir figure 1})$$

### 2-1-3- FACTEUR DE CAPACITÉ

Il se définit par un composé donné dans un système chromatographique donné par la relation :

$$K = \frac{t_R - t_m}{t_m}$$

Avec  $t_R$  : temps de rétention du composé

$t_m$  : temps mort ou temps de rétention d'un composé non retenu sur la colonne

### 2-1-4- SÉLECTIVITÉ

La sélectivité se définit comme le rapport des facteurs de capacité de composé le plus retenu et du composé le moins retenu.

$$\alpha = \frac{k'_2}{k'_1} = \frac{t_{R1} - t_m}{t_{R2} - t_m}$$

### 2-1-5- EFFICACITÉ

Elle se définit par deux thèmes :

- Le nombre de plateaux théoriques  $N$  :

$$N = \frac{5,54 (t_R)}{W_{1/2}} \quad (\text{voir figure 2})$$

- La hauteur équivalente à un plateau théorique H (HEPT)

$$H = \frac{l}{N}$$

Avec l : la longueur de la colonne

## 2-2- LES RÉSINES ÉCHANGEUSES D'IONS

La séparation des composés est assurée dans tout système chromatographique par la phase stationnaire qui, dans le cas de la chromatographie ionique (CI) est une résine échangeuses d'ions.

Cette phase stationnaire est un support solide comportant des groupes fonctionnels ionisés permettant la réaction des espèces dont on désire la séparation.

### 2-2-1- LES GROUPEMENTS FONCTIONNELS

Ces groupes sont classés en deux catégories : il s'agit des groupements chargés positivement et ceux chargés négativement.

Dans chaque catégorie le principal groupement utilisé est :

- » Le groupement sulfonate :  $\text{SO}_3^-$  pour les échanges de cations
- » Le groupement ammonium quaternaire :  $-\text{NR}_3^+$  pour les échanges d'anions.

Ces groupements sont dits « forts » car leur capacité d'échange est constante et indépendante du pH.

D'autres groupements peuvent être utilisés mais sont dits « faibles » car ils ne sont pas ionisés et n'assurent donc pas leur rôle d'échangeur.

### 2-2-2- LA STRUCTURE DE L'ÉCHANGEUR

Les résines échangeuses d'ions se sont beaucoup améliorées ces dernières années afin d'accroître l'efficacité des colonnes. La résistance au transfert de masse était le principal problème des colonnes et celle-ci a été atténuée par la réduction de la distance parcourue par les solutés ; ceci se caractérise en améliorant les deux caractéristiques suivantes :

diminution de la taille des particules pour les supports poreux.

Greffes de sites actifs à la surface d'un support imperméable (non poreux)

### **3- MODES DE DETECTION**

Plusieurs détecteurs ont été développés ces dernières années notamment le détecteur spectrophotométrie UV- visible ; la famille des détecteurs électrochimique et le conductimètre qui reste le plus courant car il est un détecteur universel pour les substances ioniques.

#### **3-1- LE SPECTROPHOTOMETRE UV- visible**

L'utilisation d'un tel détecteur en chromatographie ionique se fait de plusieurs manières, mais ce procédé repose toujours sur la loi de Beer-Lambert qui relie l'absorbance à la concentration :

$$A = \epsilon LC$$

Avec L : longueur de la cellule ou trajet optique

$\epsilon$  : coefficient d'absorptivité de l'espèce

C : concentration de l'espèce en question

#### **3-1-1- DÉTECTION DIRECTE**

Cette mesure est rendue possible par le fait que certains anions absorbent dans la région UV du spectre. La longueur d'onde généralement utilisée est

254nm mais la gamme 190 à 220 nm apparaît plus utile pour détecter les anions suivants : bromates, iodures, iodates, nitrates, sulfates (les autres n'absorbent pas).

D'autres parts, les complexes de chlorures métalliques absorbent aussi dans la région UV-visble.

### 3-1-2- MESURE INDIRECTE

Deux conditions sont nécessaires pour réaliser cette mesure

- » L'éluant doit absorber le rayonnement incident
- » Les composés doivent être transparents à celui-ci.

Ainsi pour chaque élément élué, on mesure taux de délutions.

L'inconvénient de cette méthode est que l'on se heurte à des problèmes non linéarités (loi de Beer-Lambert) dans des zones extrêmes, mais l'avantage est que l'on réalise ainsi un détecteur universel.

### 3-1-3- DÉTECTION D'UN COMPLEXE COLORÉ

Il s'agit d'une détection spécifique car le complexe choisi ne réagira qu'avec un certain nombres de composés : Le tableau 2 indique les éléments susceptibles de réagir avec trois complexant.

Pour la détection des anions inorganiques, une méthode de complexion par le perchlorate de fer a été mise au point et dont les conditions opératoires se trouvent dans le tableau 3.

Néanmoins, cette détection nécessite un appareillage spécifique en sortie de colonnes, il faut non seulement une chambre de mélange afin de former le complexe mais aussi une cellule de mesure ou l'échantillon complexé sera traversé par un faisceau lumineux.

## 3-2- LES DÉTECTEURS ÉLECTROCHIMIQUES

### 3-2-1- CARACTÉRISTIQUES

Il y a quatre groupes de détecteurs : ampérométriques, coulométriques, polarographiques et potentiométriques. Ce sont tous les quatre détecteurs sélectifs car pour déclencher l'électrolyse, il faut appliquer un potentiel qui diffère selon les ions

◆ Avantages :

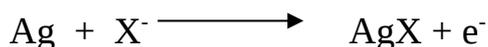
Excellente sensibilité de mesure qui permet de doser les traces ;

Gamme de mesure très étendue.

Par contre ces détecteurs sont sensibles au débit d'éluant, au pH et à des substances comme l'oxygène dissous qui peuvent, selon le potentiel appliqué, perturber la mesure.

### 3-2-2- PRINCIPE DE MESURE

Afin de s'assurer que l'oxydoréduction de l'espèce soit complète, on impose un potentiel variant de -1,5 V à +1,5 V, ce qui, dans le cas où l'électrode de travail est en argent, conduit à la réaction :



Selon le potentiel appliqué, on va donc recueillir un courant qui sera fonction de la concentration de l'espèce en solution (courant de diffusion).

Le principal facteur limitant est la réduction de l'oxygène dissout dans l'éluant et qui va générer un courant de base.

En pratique, le détecteur doit être collé sur le plateau du courant de diffusion mais au potentiel le plus bas pour limiter la réalisation d'autres réactions. Les cellules électroniques sont régies par la loi de Faraday :

$$Q = \frac{nF}{N}$$

Avec Q : nombre de coulombs  
 F : constance de Faraday  
 N : nombre de moles électroactives  
 n : nombre d'électrons par réaction

Par unité de temps, on mesure le nombre de coulombs, on obtient l'intensité.

Le tableau 4 indique les électrodes de travail à choisir en fonction de l'application donnée.

### 3-3- LE CONDUCTIMETRE

Ce détecteur présente l'avantage de détecter n'importe quelle substance ionique mais par contre ne peut détecter la présence d'eau, de méthanol, d'acides faibles.

#### 3-3-1-. DÉFINITION

Lorsqu'on applique une tension entre deux électrodes dans une solution aqueuse, un courant passe entre les deux électrodes et suit la loi d'Ohm :

$$E = RI$$

Où E est la tension appliquée, I le courant mesuré entre les deux électrodes et R la résistance électrique.

La conductance se définit alors comme suit :  $G = \frac{I}{R}$  en Siemens (S)

On relie alors conductance et conductivité par la relation :  $\gamma = \kappa KG$

Où K est une constante fonction de la géométrie de la cellule.

La conductivité (et donc la conductance) est directement reliée à la concentration de l'espèce présente (dans une certaine mesure) comme le montre la relation :

$$G = \frac{\Lambda C}{1000K}$$

Où : C est la concentration (équivalent/l)

K la constante de la cellule (en  $\frac{1}{2}$ -1.cm<sup>-1</sup>)

$\Lambda$  la conductance équivalente qui est la somme des conductivités ioniques limites de chaque ion, affecté de son coefficient stoechiométrique. Le tableau 5 donne les conductivités ioniques limites pour chaque ion, à 25°C et en ohm-1cm<sup>2</sup>equiv.

### 3-3-2- PRINCIPE DE MESURE

Si on applique un champ électrique à 2 électrodes plongeant dans un électrolyte, les ions vont se diriger vers l'électrode de charge opposée de manière à créer une résistance qui sera fonction du nombre d'ions ainsi que de leur mobilité (qui elle-même est fonction de la charge et de la taille de l'ion, de la température et de la nature de l'électrolyte).

Le fait d'imposer un potentiel alternatif évite tout problème d'électrolyse à la surface des électrodes.

## 4- CHROMATOGRAPHIE ANIONIQUE

### 4-1-DETECTION CONDUCTIMETRIQUE AVEC SUPPRESSEUR

Elle permet de déterminer les ions organiques et inorganiques en se basant sur les principes de la résine échangeuse d'anion et de détection conductimétrique en présence d'une unité de suppression chimique entre ces deux éléments.

#### 4-1-1 -APPAREILLAGE

(Voir figure 3)

#### 4-1-2- RÉSINES ÉCHANGEUSES

Afin d'augmenter la rapidité de séparation des espèces, DIONEX prépare pour ses systèmes des colonnes de faible capacité avec des résines à surface agglomérées : le copolymère est le styrène- divinylbenzène sur lequel est déposée une fine couche de latex échangeur d'anions. La surface est recouverte alors de groupements d'acide sulfonique puis cette résine est transformée en échangeuse d'anions après traitement avec une substance quaternaire échangeuse d'anions (particules de polymère de 0,5  $\mu\text{m}$  de diamètre).

Le produit final est donc formé d'un noyau (le copolymère), de la couche sulfonée et de la couche de particules échangeuses d'anions.

L'avantage de ces résines est de permettre un échange plus rapide, donc d'améliorer l'efficacité. D'autre part, ces colonnes sont très stables dans le temps et avec des éléments très basiques.

#### 4-1-3- L'UNITÉ DE SUPPRESSION

Ce système a été inventé par Stevens, Davis et Small (DOW CHEMICAL) : c'est la membrane à fibre creuse.

C'est une membrane en polyéthylène sur laquelle ont été greffés des groupements sulfoniques  $\text{SO}_3^-$ . L'éluant et les espèces séparées qui proviennent de la colonne passent à l'intérieur de cette fibre alors qu'un courant d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  passe à l'extérieur.

Ce dispositif est régi par la force d'équilibre de Donnan, qui permet le passage à travers la membrane aux seuls cations.

#### 4-1-4- ELUANT ET COLONNES

Le tableau 6 permet de choisir l'éluant et de l'utiliser dans les conditions optimales.

#### 4-2- DETECTION SPECTROPHOTOMETRIQUE

Elle se fait en mesure directe et en mesure indirecte.

##### 4-2-1- MESURE DIRECTE

Comme on l'a déjà décrit précédemment, la mesure directe est certainement la plus facile mais aussi la plus limitée car peu d'espèces absorbent dans la gamme spectrale UV visible. Néanmoins on peut trouver certaines applications comme le montre le chromatogramme (figure 4), qui permet de doser les acides carboxyliques en moins de 10 minutes.

##### 4-2-2- MESURE INDIRECTE

Cette mesure permet la détection des traces d'anions minéraux par la mesure de diminution de l'absorbance de l'éluant (acide phtalique à p H= 8,9) à  $\lambda = 260 \text{ nm}$ , c'est -à- dire qu'à chaque partage d'espèce, l'éluant est dilué par un composé « transparent » et de l'absorbance diminue.

Le tableau 7 résume les anions que l'on peut détecter en chromatographie ionique (attention, on ne peut pas tout détecter avec une configuration donnée)

### 5-CHROMATOGRAPHIE CATIONIQUE

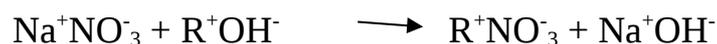
Les mêmes méthodes de détection en chromatographie anionique sont utilisées en chromatographie cationique.

La différence la moins importante se situe au niveau de l'éluant et la colonne, car dans ce cas, c'est un acide qui doit passer à travers une résine d'échangeuse de cation. Ceci étant précisé, le schéma synoptique de l'appareillage reste le même.

## 5-1- SUPPRESSION ET DETECTION

### CONDUCTIMETRIQUE

En chromatographie cationique, l'unité de suppression va échanger les anions non désirés pour la détection. Cette unité de suppression va se comporter comme une résine échangeuse d'anions, régénéré par un contre-courant de soude NaOH. Par exemple, si l'éluant est l'acide nitrique HNO<sub>3</sub> et l'échantillon un mélange de NaNO<sub>3</sub> et KNO<sub>3</sub>, on a les réactions suivantes dans le supprimeur :



Il ne reste plus qu'à mesurer la conductivité de K<sup>+</sup>OH<sup>-</sup> et Na<sup>+</sup>OH<sup>-</sup> dans l'eau qui possède une conductivité négligeable à coté des produits formés.

#### 5-1-1- SEPARATION DES CATIONS MONOVALANTS

Elle se fait sans problème, avec un éluant comme l'acide perchlorique.

#### 5-1-2- SEPARATION DES CATIONS BIVALANTS

Elle est un peu plus délicate du fait que les cations bivalents sont plus retenus sur la colonne. L'éluant adopté est le m-phénylènediamine.

Néanmoins, on est limité avec cette méthode aux ions alcalino- terreux car les autres cations métalliques forment, dans le supprimeur, des précipités ionisations.

### 5-1-3- UTILISATION D'UN SUPPRESSEUR A SULFATE

L'éluant utilisé est soit  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , soit  $\text{BaCl}_2$  ou  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , on élimine les cations de l'éluant en formant des précipités de  $\text{BaSO}_4$  dans l'unité de suppression.

### 5-1-4- MEHODE SANS SUPPRESSION

Le principe e détection est basé sur la diminution de conductivité lorsqu'un cation de l'échantillon passe. Pour ce faire, la conductance équivalente de l'éluant doit être plus forte que celle des anions à doser.

## 5-2- METHODES SANS SUPPRESSEUR ET DETECTION SPECTROPHOTOMETRIQUE

Les deux méthodes utilisées en chromatographie anionique sont également utilisées ici (détection indirecte et détection d'un complexe coloré).

### 5-2-1- DETECTION INDIRECTE

Dans cette méthode le sulfate de cuivre  $\text{CuSO}_4$  est l'éluant choisit. Il absorbe dans UV alors que les cations n'absorbent pas. La diminution de la concentration de l'éluant est entraînée par la séparation des cations de l'échantillon et par conséquent, une diminution de l'absorbance de ce dernier.

### 5-2-2- .FORMATION D'UN COMPLEXE COLORE

L'appareillage suivant est utilisé : (voir figure 5 et 6)

Ce chromatogramme a été obtenu par formation de complexes métal-arsenazo.

### 5-3- SEPARATION AVEC DETECTION

#### ELECTROCHIMIQUE.

Cette méthode est valable aussi pour la chromatographie cationique. Le tableau 8 présente les cations que l'on peut doser à l'aide de ces méthodes.

#### CONCLUSION

Cet exposé résume le ou les principe (s) de la chromatographie ionique et l'ensemble des configurations que l'on trouve le plus couramment.

On aura pu mettre en évidence les avantages de cette technique récente qui a connu un important développement, concrétisé par les deux importantes listes d'anions et de cations détectable à l'aide de ces méthodes.

Enfin, on peut noter que les systèmes commerciaux s'avèrent très fiables et très simples à utiliser. Mais, cette technique présente aussi deux inconvénients majeurs à savoir :

» On ne peut que doser un nombre limité de composés ioniques avec une configuration donnée.

» Il faut prêter attention à l'échantillon que l'on injecte. En effet, il est préférable de le diluer de manière importante pour éviter la situation de la colonne qui impose de nombreux rinçages pour libérer les sites actifs. Mais il faut noter qu'une dilution trop importante peut aussi «masquer » la présence d'un ion minoritaire quelconque dans une matrice d'ions fortement concentrés.

Néanmoins, la chromatographie ionique demeure la méthode de référence en matière de dosage des espèces ioniques.